

EP 380/17 (2)

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/42530 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 22/40, C25D 11/00 阪市北区中之島三丁目6番32号 東洋鋼板株式会社 大阪支店内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08789
- (22) 国際出願日: 2000年12月13日 (13.12.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/353648
1999年12月13日 (13.12.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒102-8447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 駒井正雄 (KOMAI, Masao) [JP/JP]. 吉川雅紀 (YOSHIKAWA, Masanori) [JP/JP]. 藤本準一 (FUJIMOTO, Jun-ichi) [JP/JP]. 神田勝美 (KANDA, Katsumi) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 西村隆男 (NISHIMURA, Takao) [JP/JP]; 〒530-6591 大阪府大
- (74) 代理人: 太田明男 (OHTA, Akio); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木2丁目23番1号 ニューステイトメナール356号 太田特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SURFACE TREATED STEEL SHEET, SURFACE TREATED STEEL SHEET AND SURFACE TREATED STEEL SHEET COATED WITH RESIN

(54) 発明の名称: 表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、および樹脂被覆表面処理鋼板

(57) Abstract: A method for producing a surface treated steel sheet, which comprises subjecting a steel sheet to dipping or an electrolytic treatment in a surface treating solution which contains one or more of 4-valent vanadium compounds and a pH adjusting agent or such a solution which further contains one or more of a P compound and water-soluble Mo, Ti and Zr compounds, which are positively added; a surface treated steel sheet produced by the method; a surface treated steel sheet having an inorganic or organic coating film formed on the above surface treated steel sheet; and a surface treated steel sheet coated with a resin which has an organic resin layer covering the resultant surface treated steel sheet. These surface treated steel sheets are so excellent in corrosion resistance and in adhesion with an organic resin coating as to replace a surface treated steel sheet treated with a chromate-containing agent.

WO 01/42530 A1



(57) 要約:

本発明は、クロメート処理を施した表面処理鋼板に替わる、耐食性、および有機樹脂皮膜の密着性に優れた表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、および表面処理鋼板に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板を提供することを目的とする。このため、本発明の表面処理鋼板の製造方法は、鋼板を4価のV化合物の1種以上とpH調整剤を含有する表面処理液で浸漬処理または電解処理するか、または、さらにP化合物、水溶性のMo化合物、Ti化合物、Zr化合物の1種以上を積極的に加えた表面処理液を用いる。またその上層に無機処理皮膜または有機処理皮膜を形成する。さらに、得れた表面処理鋼板に有機樹脂を被覆して樹脂被覆表面処理鋼板とする。

明 細 書

表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、および樹脂被覆表面処理鋼板

技術分野

本発明は、Znめっき鋼板などに防錆性、および皮膜密着性に優れた保護皮膜
5 を被覆してなる表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、およびその表面処理鋼
板に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板に関する。

背景技術

従来、鋼板、特にZnめっき鋼板の分野においては、防錆性およびその上に形
10 成される塗膜や樹脂層などとの密着性を向上させるために、鋼板をリン酸塩やク
ロム酸塩を含む溶液中で表面処理し、リン酸塩皮膜やクロメート皮膜などの保護
皮膜を形成させている。しかし、リン酸塩皮膜を形成させた鋼板は耐食性に乏し
く、塗膜や有機樹脂を被覆しない場合に錆を生じやすい。また、塗膜や有機樹脂
を被覆した場合、密着性、特に加工時の密着性が不十分である。

15 クロメート皮膜は、電解を伴わない浸漬処理や塗布処理、電解処理などの方法
を用いて鋼板上に形成され、リン酸塩皮膜よりも塗膜や有機樹脂を被覆しない場
合の防錆性や、塗膜や有機樹脂を被覆した場合の密着性、および加工時密着性に
優れている。しかし、電解を伴わない浸漬処理や塗布処理で形成されるクロメー
ト皮膜中には有害な6価クロムが含有されており、人体や環境に対して好ましく
20 ない影響を与える。また電解処理による電解クロメート皮膜は有害な6価クロム
を含む溶液を用いて行われ、さらに電解作業中に発生するクロム酸ミストは作業
環境に好ましくない影響を与える。

このように、クロメート皮膜を施した鋼板は防錆性や加工密着性に優れ、その
ため多方面で重用されているが、人体や環境に対して好ましくない影響を与える

可能性を有しているため、優れた防錆性や加工密着性を有するクロメート皮膜に替わる処理皮膜が求められている。その一例として、特公昭62-30265号公報は、リン酸と、酸可溶性亜鉛化合物として酸化亜鉛と、重金属促進剤および／または結晶リファイナーと、ホスホナート腐食防止剤としてアミノトリス（メチレン-ホスホン酸）、及び水からなる組成物、さらにその組成物で金属部品をコーティングすることを開示しており、耐食性、および塗料密着性が向上することが記載されている。上記の特公昭62-30265号公報において、重金属促進剤としてバナジウム、チタニウム、ジルコニウム、タングステンおよびモリブデン化合物があげられ、具体的にはモリブデン酸アンモニウム、またはメタバナジウム酸アンモニウムを用いることが記載されている。また結晶リファイナーとしてニッケル、コバルト、マグネシウムまたはカルシウムの酸可溶性塩があげられ、具体的には硝酸ニッケル、硝酸カルシウム、または硝酸コバルトを用いることが記載されている。しかし、上記の特公昭62-30265号公報に記載された組成物を用いて亜鉛めっき鋼板などの金属板に処理皮膜を形成させても、得られた表面処理金属板の特性、特に表面処理金属板に有機樹脂皮膜を被覆した有機樹脂被覆金属板における皮膜の密着性、とりわけ加工密着性は、従来のクロメート処理皮膜を形成させた表面処理金属板に及ばない。また亜鉛めっき鋼板に適用した場合は耐白錆性に乏しい。

本発明は、クロメート処理を施した表面処理鋼板に替わる、耐食性、および有機樹脂皮膜の加工密着性に優れた表面処理鋼板の製造方法、表面処理鋼板、および表面処理鋼板に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の表面処理鋼板の製造方法は、4価のV化合物の1種以上とpH調整剤とを含有する酸性の表面処理液中で、鋼板を浸漬処理あるいは電解処理すること

を特徴とする。

本発明の表面処理鋼板の製造方法は、4価のV化合物の1種以上とMo化合物、Ti化合物、Zr化合物のいずれか1種以上とpH調整剤とを含有する酸性の表面処理液中で、鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする。

5 本発明の表面処理鋼板の製造方法は、4価のV化合物の1種以上と、pH調整剤とを含有する酸性の表面処理液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理した後、さらに無機樹脂処理または有機樹脂処理を施すことを特徴とする。

本発明の表面処理鋼板の製造方法は、4価のV化合物の1種以上と、Mo化合物、Ti化合物、Zr化合物のいずれか1種以上と、pH調整剤とを含有する酸性の表面処理液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理した後、さらに無機樹脂処理または有機樹脂処理を施すことを特徴とする。

これらの方法においては、前記酸性の表面処理液のpHが1～6であることが好ましい。

また、前記4価のV化合物が、フッ化バナジウム、塩化バナジウム、酸化バナジウム、酸化硫酸バナジウム、のいずれか1種以上であることが好ましい。

さらに、前記pH調整剤がリン酸、リン酸塩、ポリリン酸塩、重リン酸塩のいずれか1種以上であることが好ましい。

本発明の表面処理鋼板は、Vの4価の酸化物または水酸化物と、P、Mo、Ti、またはZrの1種以上を含有する物質を主成分とする処理皮膜を鋼板上に被覆してなることを特徴とする。

本発明の表面処理鋼板は、Vの4価の酸化物または水酸化物と、P、Mo、Ti、またはZrの1種以上を含有する物質を主成分とする処理皮膜と、さらにその上層に無機処理皮膜または有機処理皮膜とを鋼板上に被覆してなることを特徴とする。

25 これらの表面処理鋼板に用いる鋼板は、冷延鋼板、Sn、Ni、Cu、Alのいずれかの金属1種をめっきしためっき鋼板、前記いずれかの金属2種以上から

なる合金をめっきした合金めっき鋼板、あるいは前記金属2種以上を含有する複層めっきを施した複層めっき鋼板、またはZnめっき鋼板、Znを含む合金めっき鋼板、あるいはZnを含む複合めっき鋼板であることが好ましい。

また、これらの表面処理鋼板における無機処理皮膜または有機処理皮膜の厚みは0.1～5 μm であることが好ましい。

本発明の樹脂被覆表面処理鋼板は上記のいずれかの表面処理鋼板に有機樹脂を被覆してなることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

本発明の製造方法で用いられる表面処理液は、皮膜を形成させる主要成分として4価のV化合物とpH調整剤を用いたものであり、さらに、その液に水溶性のMo化合物、Ti化合物、Zr化合物のいずれかを積極的に添加したものである。また、本発明の製造方法は、この表面処理液を用いて得られる表面処理皮膜の上層に、さらに無機処理または有機処理を施し無機処理皮膜または有機処理皮膜を形成させる工程を有する。

一般に、鋼板上やめっき鋼板上には、表面特性を改善するために化成処理が施されている。化成処理としては、リン酸塩処理やクロメート処理が実施されることが多い。しかし、リン酸塩処理皮膜は多孔質であり、鋼板上に皮膜を形成させた場合、耐食性に乏しい。その改善策として、リン酸塩皮膜中にクロメートを取り込むことが従来より実施されており、これまでも多用されてきた。また、耐食性を重要視し、クロメート皮膜のみを形成させる単独のクロメート処理も実施されているが、上記したように環境に有害な影響を与える恐れがあり、クロメート処理に替わる化成処理が試みられている。しかし、これらの化成処理では、いずれもクロメート皮膜と同等以上の特性を示す皮膜は得られなかった。

本発明においては、クロメート処理に替わる処理として、4価のV化合物の1種以上をリン酸塩などのpH調整剤を用いて、好ましくはpHが6以下の酸性溶

液に調整し、この表面処理液を用いて得られる4価のVの水和酸化物を主成分としPを含有する処理皮膜とするか、または、上記の処理液にさらに水溶性のMo化合物、Ti化合物、Zr化合物のいずれかを添加する。この表面処理液を用いて、Mo、Ti、またはZrの酸化物または水和酸化物（以下、酸化物と水和酸化物を総称して水和酸化物という。）を上記皮膜中にさらに取り込むことにより、クロメート処理皮膜と同等以上の皮膜特性を有する表面処理鋼板が得られる。

この理由についてはよく分からないが、上記のVを4価の状態では表面処理液に含有させることにより、鋼板と接触した際や鋼板を電解処理した際に、鋼板表面近傍の表面処理液のpHが上昇して緻密なゾル状の水和酸化物が形成され、さらに表面処理液にP化合物や水溶性のMo化合物、Ti化合物、Zr化合物などが含まれると、Vと同様な皮膜生成挙動によってこれらの化合物がVゾル中に取り込まれ、防錆性に優れた難溶性ゲル皮膜が形成されるものと考えられる。

特に前記鋼板がZn系のめっき鋼板である場合は、めっき皮膜中のZnや合金元素と結びついて、VとP、Mo、Ti、Zrなどの添加元素とが主に皮膜の骨格をなす成分となり、この皮膜が優れた防錆性を有するものとなると考えられる。

本発明においては、上記のようにして得られる表面処理皮膜の上層に、さらに無機処理または有機処理を施し薄い無機処理皮膜または有機処理皮膜を形成させることにより、耐食性および塗膜密着性をより向上させることができる。以下、本発明について詳細に説明する。

まず本発明の製造方法に用いる表面処理液について説明する。表面処理液は、4価のV化合物とリン酸塩などのpH調整剤を含有する水溶液である。または、その水溶液にさらに水溶性のMo化合物、Ti化合物、Zr化合物の1種以上を加えた水溶液である。また、表面処理液の安定化やめっき性を改善するために一般に使用されている電導度を向上させるための添加剤や界面活性剤、特に高分子

状界面活性剤を添加することもできる。

4 価の V 化合物としては、特に制限するものではないが、一般に入手しやすいフッ化バナジウム、塩化バナジウム、酸化バナジウム、二塩化酸化バナジウム、二臭化酸化バナジウム、酸化硫酸バナジウムなどのいずれか 1 種以上を用いることが好ましく、特に酸化バナジウムは酸に容易に溶解させることができるので好ましい。

これら 4 価の V 化合物の表面処理液中での含有量の総量は、3～150 g/l、好ましくは 5～50 g/l である。3 g/l 未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。150 g/l を超えると、皮膜の色調が変化し、皮膜の加工密着性も低下する。濃度を増した表面処理液は、処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加し、4 価の V 化合物は薬品が高価であるので経済な観点からも高濃度とすることは好ましくない。

本発明においては、表面処理液の pH 調整剤として、リン酸、リン酸塩、ポリリン酸塩、重リン酸塩などの P 化合物のいずれか 1 種以上を用いることが好ましい。重リン酸塩には、重リン酸アンモニウム、重リン酸ナトリウム、重リン酸カルシウム、重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウムなどが含まれる。これらの P 化合物は、pH 調整剤として作用するばかりでなく、P が処理皮膜中に取り込まれることにより、防錆性が向上するという効果がある。これら P 化合物を pH 調整剤として用いる場合の表面処理液中の含有量は、3～150 g/l、好ましくは 5～50 g/l とすることが好ましい。3 g/l 未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。150 g/l を超えると皮膜の加工密着性が低下する。さらに、処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加するので経済的でなくなる。

表面処理液は、pH 1～6 の範囲、好ましくは pH 2～4 の範囲にあることが好ましい。pH 1 未満の場合は皮膜の析出効率が低下し、十分な厚さの皮膜が得られにくい。一方、pH 6 を超えると処理液が不安定になる。表面処理液の pH

は、アンモニア水、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質、または塩酸、硫酸、硝酸などの酸性物質を添加しても調整可能であるが、リン酸塩など上記のP化合物を用いると皮膜特性を改善する効果がある。表面処理液の温度は20～50℃の範囲が好ましい。

5 上記の表面処理液に、水溶性のMo化合物、Ti化合物、Zr化合物を1種以上添加すると、耐食性を改善する効果があるので好ましい。これらの化合物としては、オキシ硫酸モリブデン、硫酸チタニル、硫酸ジルコニルなど、4価の酸化硫酸塩やモリブデン酸アンモニウム、チタン酸アンモニウムなどが含まれる。処理液中の含有量は、前記の4価のV化合物とこれらのMo化合物、Ti化合物、
10 またはZr化合物との総量で、3～150g/lの範囲、好ましくは5～50g/lの範囲とする。3g/l未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。150g/lを超えると、皮膜の色調が変化し、また皮膜の加工密着性が低下する。

15 また、高濃度の場合は、薬品が高価であるので、処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加し、経済的でなくなる。

上記のようにして作成した表面処理液を用いて鋼板上に表面処理皮膜を形成する。処理方法としては浸漬処理、陰極電解処理のいずれも可能である。浸漬処理の場合、1～60秒の浸漬処理、好ましくは2～10秒の浸漬処理で十分な厚さの処理皮膜が得られる。60秒以上浸漬しても皮膜の厚さはそれ程増加しない。

20 電解処理の場合は短時間で厚い皮膜が得られ、電流密度を0.5～100A/dm²とすることが好ましい。電流密度が0.5A/dm²未満では皮膜の成長に時間がかかり過ぎて短時間で厚い皮膜を得ることができない。電流密度は表面処理液のpHの影響を受けるが、pH6の場合、100A/dm²を超えるとヤケを生じ、均一な皮膜が得られない。また表面処理皮膜が厚くなると、加工密着性が低下する。
25

上記のようにして鋼板上に表面処理皮膜を形成させることができるが、この表

面処理皮膜の上層に、無機処理または有機処理を施しさらに薄い無機処理皮膜または有機処理皮膜を形成させることもできる。上記無機処理のための処理液としては、結合剤としてアルカリ金属塩、酸性金属塩、コロイド金属酸化物、金属アルコキシド、金属アシレート、有機／無機ハイブリッド樹脂などの水溶液が用いられる。上記有機処理のための処理液としては、エポキシ系、ポリエステル系、ウレタン系、アクリル系の生成樹脂やエマルジョン樹脂、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系樹脂の有機溶媒溶液が用いられる。また、上記無機処理と有機処理を組み合わせ形成してもよい。さらに、上記無機処理や有機処理のための処理液に、コロイダルシリカ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンワックス、シランカップリング剤又はクロム非含有防錆剤や、防黴性、光触媒性などの機能性を付与する添加剤の1種以上を含ませることができる。

これらの無機処理または有機処理の方法としては、ロールコート法、スプレー法、有機樹脂溶液中に浸漬し絞りロールなどを用いて余分の樹脂溶液を除去した後乾燥させる方法などを適宜用いることができる。乾燥方法は熱風乾燥、ガスオーブン、電気オーブン、誘導加熱炉等、いずれの手段を用いてもよく、処理量と経済性の観点から最も有利な方法を採用すればよい。また、無機処理皮膜または有機処理皮膜を形成させた後、UV照射や電子線照射を併用してもよい。有機処理皮膜の厚さは0.1～5.0 μm であることが好ましい。0.1 μm 未満の場合は十分な耐食性が得られず、5.0 μm を超えると加工性が低下する。

次に、表面処理皮膜を被覆する基板となる鋼板について説明する。鋼板としては、通常のアルミキルド連続鑄造鋼を熱間圧延し表面に生じたスケールを除去した熱延鋼板、熱延鋼板を冷間圧延し焼鈍を施した冷延鋼板、これらの鋼板にSn、Ni、Cu、Al、Znのいずれか一種からなる単層めっき、または二種以上からなる複層めっきや合金めっきを施しためっき鋼板などを用いることができる。その中で汎用性の高いZnめっき鋼板としては、熔融Znめっき鋼板、AlやMgを含んだ熔融Zn系合金めっき鋼板、電気Znめっき鋼板、または電気Z

n系合金めっき鋼板、もしくは複合Znめっき鋼板のいずれも本発明に使用することができる。

本発明の表面処理は以下のようにして行う。すなわち、上記の熱延鋼板や冷延鋼板に定法を用いて脱脂処理および酸洗処理を施す。または、脱脂処理および酸洗処理を施した後、上記のいずれかのめっきを施し、めっき鋼板とする。次いでこの鋼板またはめっき鋼板を、上記の表面処理液中で下記の条件で浸漬処理または陰極電解処理し、表面処理皮膜を形成させる。また、上記のようにして得られる表面処理皮膜の上層として、薄い無機処理皮膜または有機処理皮膜を形成させてもよい。以上のようにして、本発明の表面処理鋼板を得ることができる。

次に、本発明の樹脂被覆表面処理鋼板について説明する。本発明の樹脂被覆表面処理鋼板は、上記のようにして作成した表面処理鋼板に、有機樹脂を被覆したものである。有機樹脂としては、本発明の表面処理鋼板に被覆可能であれば如何なる樹脂も適用できるが、特に水系の有機樹脂を用いることが好ましい。水系の有機樹脂としては、公知のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、のいずれかを用いることが好ましい。

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1)

[表面処理鋼板の作成]

厚さ 0.3 mmの冷延鋼板に、定法を用いて脱脂処理および酸洗処理を施し、表1と表2に示す条件でめっき、表面処理皮膜を形成をし、表1と表2に示す試料番号1～10の表面処理鋼板を作成した。

一方、試料番号1と同一のZnめっき鋼板に塗布型クロメート処理を施したものを比較材1とした。試料番号3と同一のZn-Ni合金めっき鋼板に電解クロメート処理（全クロム量：30 mg/m²）を施したもののものを比較材2とした。

試料番号7と同一のNiめっき鋼板に電解クロメート処理（全クロム量：30 mg/m²）を施したものを比較材3とした。

試料番号9と同一の冷延鋼板に電解クロメート処理（全クロム量：30 mg/m²）を施したものを比較材4とした。さらに、表面処理を施さない試料番号1
5 と同一のZnめっき鋼板を比較材5とした。

表 1

表 1

試料番号	めっきの種類 (めっき量: g/m ²)	表面処理液の組成 (g/l)				
		形成条件				
		4価V化合物	pH調整剤	Mo、Ti、Zr化合物	その他	
1	Zn 20	酸化硫酸ハナジウム 25	重リン酸ナトリウム 25	—	—	
2	Zn-11%Ni 10	酸化硫酸ハナジウム 50	重リン酸ナトリウム 5 硫酸	酸化硫酸ジクロロム 10	硫酸アンモニウム およびリン酸アンモニウム	50 5
3	Zn-11%Ni 20	酸化硫酸ハナジウム 10	重リン酸マグネシウム 10 硫酸	モリブデン酸アンモニウム 5	—	
4	Zn-55%A1 60	塩化ハナジウム 3	リン酸アンモニウム 5	モリブデン酸アンモニウム 0.1	塩化アンモニウム	30
5	Al 30	酸化硫酸ハナジウム 10	リン酸ナトリウム 10 硫酸	モリブデン酸アンモニウム 0.5	界面活性剤 硫酸アンモニウム	30
6	Cu 10	酸化ハナジウム 30	リン酸ナトリウム 10 硫酸	—	硫酸アンモニウム	30
7	Ni 10	酸化硫酸ハナジウム 50	重リン酸マグネシウム 10 硫酸	—	硫酸アンモニウム	30
8	Sn 2.5	酸化ハナジウム 5	重リン酸ナトリウム 5 硫酸	チタン酸アンモニウム 10	—	
9	—	フッ化ハナジウム 100 塩化ハナジウム 50	リン酸アンモニウム 10 炭酸アンモニウム	酸化硫酸チタン 10	塩化アンモニウム	50
10	—	塩化ハナジウム 50	重リン酸マグネシウム 10 硫酸	モリブデン酸アンモニウム 3 チタン酸アンモニウム 2	—	
比較材 1	Zn 20	塗布型クロメート				
比較材 2	Zn-11%Ni 20	電解クロメート				
比較材 3	Ni 10	電解クロメート				
比較材 4	—	電解クロメート				
比較材 5	Zn 20	—				

表 2

表 2

試料番号	表 面 処 理 皮 膜 の 形 成 条 件				
	浴温 (°C)	p H	処 理 条 件		
			処理方法	電流密度 (A/dm ²)	処理時間 (秒)
1	20	3.5	陰極処理	5	1
2	40	2.5	陰極処理	5	0.5
3	50	2	浸漬処理	—	10
4	40	4	陰極処理	10	1
5	30	3	陰極処理	10	1
6	30	6	陰極処理	5	3
7	40	4	陰極処理	0.5	10
8	30	3	陰極処理	10	1
9	40	1	陰極処理	100	1
10	40	0.5	陰極処理	100	1
比較材 1					
比較材 2					
比較材 3					
比較材 4					
比較材 5					

[耐食性の評価]

表1と表2に示した本発明の試料番号1～10の表面処理鋼板および比較材1～5を、それぞれ60mm×60mmの大きさに切り出して90度に折り曲げたものを試験片として用意した。それらの試験片について、JIS Z 2371に基づいた塩水噴霧試験（噴霧時間：24時間）を実施した後、平板部と、90度折り曲げ部の表面を目視観察し、次に示す5段階の評点で評価した。

評点5：変化は認められなかった。

評点4：実用上問題とならない程度のわずかな錆の発生が認められた。

評点3：実用上問題となる程度の錆の発生が認められた。

10 評点2：かなりの錆の発生が認められた。

評点1：表面全体に錆の発生が認められた。

以上の評価を行ってまとめた結果を表3に示す。

[塗膜密着性の評価]

表1と表2に示した本発明の表面処理鋼板および比較材に、有機溶媒系のポリエステル塗料を焼き付け後の厚みが20μmとなるように塗装焼き付けし、塗装板を絞り比2.2で有底円筒状のカップに絞り加工した。この絞り加工したままのカップの側面の皮膜を粘着テープで強制剥離し、一次密着性として、塗膜の剥離程度を目視観察し、下記に示す5段階の評点で評価した。また、上記のように絞り加工したカップに耐食性の評価に用いたのと同様の塩水噴霧試験を実施した後、カップの側面の皮膜を粘着テープで強制剥離し、二次密着性として、塗膜の剥離程度を目視観察し、上記と同一の5段階の評点で評価した。

評点5：剥離は認められなかった。

評点4：実用上問題とならない程度のわずかな剥離が認められた。

評点3：実用上問題となる程度の剥離が認められた。

25 評点2：かなりの剥離が認められた。

評点1：側面全体に剥離が認められた。

以上の評価を行ってまとめた結果を表3に示す。

表3

試料番号	特 性 評 価 結 果				区 分
	耐 食 性		塗 膜 密 着 性		
	平板部	折曲部	1次密着性	2次密着性	
1	5	5	5	5	本発明
2	5	5	5	5	本発明
3	4	4	5	5	本発明
4	5	5	5	5	本発明
5	5	5	5	5	本発明
6	4	4	5	5	本発明
7	5	5	5	5	本発明
8	5	5	5	5	本発明
9	4	3	5	5	本発明
10	4	4	5	5	本発明
比較材1	5	5	5	4	比較材
比較材2	5	5	5	5	比較材
比較材3	4	4	5	4	比較材
比較材4	3	3	5	4	比較材
比較材5	1	1	3	1	比較材

(実施例2)

[表面処理鋼板の作成]

次に、表1と表2の表面処理鋼板の中から良好な耐食性を示したものを選択して試料番号11～14として、それらの試料を表4に示す条件で無機処理または有機処理を施した。一方、比較材として、表1及び表2に示した比較材1～5の表面処理層の上層に表4に示す条件で有機処理を施した。

表4

試料番号	鋼板の種類 (めっき量: g/m ²)	無機処理皮膜または有機処理皮膜の形成条件		
		表面処理	被覆条件	
			皮膜厚み(μm)	処理液の組成(重量%)
11	Zn 20	試料番号1と同一	0.1	水系ウレタン樹脂(75), コイタールシリカ(20), エチレン系ワックス(0.5)
12	Zn 20	試料番号1と同一	2.5	水系アクリル樹脂(90), 477化エチレン(9), シランカップリング剤(1)
13	Zn-11%Ni 20	試料番号3と同一	5	シケートゾール(50), リン酸(10), 763ナゾール(40)
14	Sn 2.5	試料番号8と同一	3	コイタールシリカ(50), シラン系エマルジョン(20), 二酸化チタン(30)
15	—	試料番号10 と同一	2.5	試料番号12と同一
比較材 6	Zn 20	塗布型クロメート	0.1	試料番号11と同一
比較材 7	Zn-11%Ni 20	電解クロメート	5	試料番号13と同一
比較材 8	Ni 10	電解クロメート	3	試料番号14と同一
比較材 9	—	電解クロメート	2.5	試料番号12と同一
比較材10	Zn 20	—	0.1	試料番号11と同一

表4に示す無機処理皮膜または有機処理皮膜を形成した表面処理鋼板の耐食性及び樹脂皮膜の密着性を評価した。耐食性については、実施例1の表面処理鋼板の耐食性の評価と同様にして評価した。

[無機処理皮膜または有機処理皮膜の密着性の評価]

- 5 無機処理皮膜または有機処理皮膜を形成した表面処理鋼板を、絞り比 2.2 で有底円筒状カップに絞り加工し、カップ側面の皮膜を粘着テープで強制剥離し、皮膜の剥離程度を目視観察し、次に示す5段階の評点で評価した。

評点5：剥離は認められなかった。

評点4：実用上問題とならない程度のわずかな剥離が認められた。

- 10 評点3：実用上問題となる程度の剥離が認められた。

評点2：かなりの剥離が認められた。

評点1：側面全体に剥離が認められた。

以上の評価を行ってまとめた結果を表5に示す。

[塗膜密着性の評価]

- 15 表4に示した表面処理鋼板および比較材に、実施例1で用いたのと同じの有機溶媒系のポリエステル塗料を、実施例1と同様にして塗装焼き付けし、塗装板を実施例1と同様に有底円筒状カップに絞り加工した。この絞り加工したカップの側面の皮膜を粘着テープで強制剥離し、上記と同様にして皮膜の剥離程度を目視観察し、5段階の評点で評価した。評価結果を表5に示す。

表5

試料番号	特 性 評 価 結 果				区 分
	耐 食 性		無機処理又 は有機処理 皮膜密着性	塗膜密着性	
	平板部	折曲部			
11	5	5	5	5	本発明
12	5	5	5	5	本発明
13	5	5	5	5	本発明
14	5	5	5	5	本発明
15	5	5	5	5	本発明
比較材 6	5	5	5	5	比較材
比較材 7	5	5	5	5	比較材
比較材 8	4	4	5	5	比較材
比較材 9	3	3	3	3	比較材
比較材 10	1	1	5	5	比較材

産業上の利用可能性

本発明の表面処理鋼板は、優れた耐食性を示し、従来のクロメートを施した比較材と同等以上の耐食性を有している。

- 5 また、本発明の表面処理鋼板の製造方法は作業環境の保全性に優れ、その製造方法を用いてなる表面処理鋼板は耐食性に優れており、さらにその表面処理鋼板に有機樹脂を被覆した樹脂被覆表面処理鋼板は耐食性に加えて皮膜の密着性に優れている。

請 求 の 範 囲

1. 4価のV化合物の1種以上と、pH調整剤とを含有する酸性の表面処理液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする、表面処理鋼板の製造方法。
5
2. 4価のV化合物の1種以上と、Mo化合物、Ti化合物、Zr化合物のいずれか1種以上と、pH調整剤とを含有する酸性の表面処理液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理することを特徴とする、表面処理鋼板の製造方法。
3. 4価のV化合物の1種以上と、pH調整剤とを含有する酸性の表面処理液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理した後、さらに無機処理または有機処理を
10 施すことを特徴とする、表面処理鋼板の製造方法。
4. 4価のV化合物の1種以上と、Mo化合物、Ti化合物、Zr化合物のいずれか1種以上と、pH調整剤とを含有する酸性の表面処理液中で鋼板を浸漬処理あるいは電解処理した後、さらに無機処理または有機処理を施すことを特徴と
15 する、表面処理鋼板の製造方法。
5. 前記表面処理液のpHが1～6であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。
6. 前記4価のV化合物が、フッ化バナジウム、塩化バナジウム、酸化バナジウム、酸化硫酸バナジウムのいずれか1種以上であることを特徴とする、請求項
20 1～4のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。
7. 前記pH調整剤が、リン酸、リン酸塩、ポリリン酸塩、重リン酸塩のいずれか1種以上であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。
8. 鋼板上に、Vの4価の酸化物または水酸化物と、P、Mo、Ti、または
25 Zrの1種以上を含有する物質を主成分とする表面処理皮膜を被覆してなる表面処理鋼板。

9. 鋼板上に、Vの4価の酸化物または水酸化物と、P、Mo、Ti、またはZrの1種以上を含有する物質を主成分とする表面処理皮膜と、さらにその上層に無機処理皮膜または有機処理皮膜とを被覆してなる表面処理鋼板。
10. 前記鋼板が、冷延鋼板であるか、Sn、Ni、Cu、Alのいずれかの金属1種をめっきしためっき鋼板であるか、前記いずれかの金属2種以上からなる合金をめっきした合金めっき鋼板であるか、あるいは前記金属2種以上を含有する複層めっきを施した複層めっき鋼板である、請求項8又は9に記載の表面処理鋼板。
11. 前記鋼板が、Znめっき鋼板であるか、Znを含む合金めっき鋼板であるか、あるいはZnを含む複合めっき鋼板である、請求項8又は9に記載の表面処理鋼板。
12. 前記無機処理皮膜または有機処理皮膜の厚みが $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項9～11のいずれかに記載の樹脂被覆表面処理鋼板。
13. 請求項8～12のいずれかに記載の表面処理鋼板の上層に有機樹脂を被覆してなる樹脂被覆表面処理鋼板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C22/40, C25D11/00, 301

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C22/00-22/86, C25D 11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 839931, A2 (Nihon Hyomen Kagaku Kabushiki Kaisha), 14 July, 1998 (14.07.98), See Whole contents & JP, 10-183364, A	1-13
X	JP, 1-208477, A (NIPPON PAINT CO., LTD.),	1-10, 13
Y	22 August, 1989 (22.08.89),	12
A	page 1, lower left column, line 7 to page 1, lower right column, line 13; page 3, upper left column, line 4 to page 6, upper left column, line 1 (Family: none)	11
X	BE, 780333, A (METALLGESELLSCHAFT AG),	1, 3, 5, 7
A	02 September, 1971 (02.09.71),	2, 4, 6, 8
A	Claims & JP, 49-46541, A	9-13
X	JP, 3-287784, A (Nippon Steel Corporation),	1-11
A	18 December, 1991 (18.12.91), page 1, lower left column, line 6 to page 6, upper left column, line 15 (Family: none)	12-13
A	JP, 2-47270, A (Kawasaki Steel Corporation),	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2001 (08.03.01)Date of mailing of the international search report
21 March 2001 (21.03.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08789

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	16 February, 1990 (16.02.90) (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C22/40, C25D11/00, 301

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C22/00-22/86, C25D 11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP、839931, A2 (Nihon Hyomen Kagaku Kabushiki Kaisha) 14. Jul. 1998 (14. 07. 98) See Whole contents. & JP、10-183364, A	1-13
X Y A	JP、1-208477, A (日本ペイント株式会社) 22. 8月. 1989 (22. 08. 89)、第1頁左下欄第7行~同頁右下欄第13行、第3頁左上欄第4行~第6頁左上欄第1行 (ファミリーなし)	1-10、13 12 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 01

国際調査報告の発送日

21.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4E

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A A	BE、780333、A (METALLGESELLSCHAFT AG) 2. Sep. 1971 (02. 09. 71)、Claims & JP、49-46541、A	1、3、5、7 2、4、6、8 9-13
X A	JP、3-287784、A (新日本製鐵株式会社) 18. 12月. 1991 (18. 12. 91)、第1頁左下欄第 6行~第6頁左上欄第15行 (ファミリーなし)	1-11 12-13
A	JP、2-47270、A (川崎製鐵株式会社) 16. 2月. 1990 (16. 02. 90) (ファミリーなし)	1-13